



(19)

(11) Publication number: **07232324 A**

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **06328048**(51) Intl. Cl.: **B29B 11/16 B29B 9/14 C08J 3/22**(22) Application date: **28.12.94**(30) Priority: **28.12.93 JP 05336304**(43) Date of application publication: **05.09.95**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**(72) Inventor: **YOSHINO KENJI**

(74) Representative:

(54) MELT MOLDING MIXTURE OF LONG-GLASS-FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE WITH POLYPROPYLENE, AND MOLDED ITEM THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a long-glass-fiber reinforced polypropylene resin molded article superior in mechanical strength and a melt molding mixture for producing it.

CONSTITUTION: While a roving of reinforcing continuous glass fibers surface treated with a surface treating agent containing a coupling agent is drawn, the glass fiber roving is impregnated with a modified polypropylene resin having functional groups capable of chemically bonding with the coupling agent and a melt flow rate (ASTMD-1238, load: 2.16kg, temperature: 230° C) of 70-300g/10min. After that, the roving is cut, whereby a pellet of 2-50mm in a fiber direction is obtained. The glass fibers having substantially the same length as the pellet are oriented in parallel. The long-glass-fiber reinforced polypropylene resin containing 60-90wt.% glass fiber is used as a master batch. A melt molding mixture of a long-glass-fiber reinforced polypropylene and a polypropylene consists of 5-70wt.% master batch and 30-95wt.% polypropylene resin. A resin molded article is produced using this mixture.

COPYRIGHT: (C)1995.JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-232324

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 B 11/16		9350-4F		
9/14		9350-4F		
C 0 8 J 3/22	C E S			
// B 2 9 K 23:00				
105:10				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-328048	(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22)出願日	平成6年(1994)12月28日	(72)発明者	吉 野 健 司 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-336304	(74)代理人	弁理士 渡辺 望 敏 (外1名)
(32)優先日	平5(1993)12月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物およびその成形品

(57)【要約】

【目的】機械的強度に優れたガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂成形品およびそれを得るための熔融成形用混合物を提供する。

【構成】カップリング剤を含有する表面処理剤によって表面処理された強化用連続ガラス繊維束を引抜きながら、前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有し、メルトフローレート (ASTM D-1238、荷重：2.16k g、温度：230°C) が70 g / 10分以上300 g / 10分以下である変性ポリプロピレン樹脂を、該ガラス繊維束に含浸後切断して得られる繊維方向の長さ2～50mmのペレットであって、該ガラス繊維が実質的にペレットと同一長さで平行に整列し、ガラス繊維含有率が60～90wt %のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとし、該マスターバッチを5～70wt %と、ポリプロピレン樹脂30～95wt %から成るガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物およびこれを用いた樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】連続したガラス繊維束を引抜きながら樹脂を含浸させて得られるガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとして使用し、これに樹脂を加えて得られる熔融成形用混合物であって、

カップリング剤を含有する表面処理剤によって表面処理された強化用連続ガラス繊維束を引抜きながら、前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有し、メルトフローレート (ASTM D-1238、荷重: 2.16 kg、温度: 230°C) が 70 g/10 分以上 300 g/10 分以下である変性ポリプロピレン樹脂を、該ガラス繊維束に含浸後切断して得られる繊維方向の長さ 2~50 mm のペレットであって、該ガラス繊維が実質的にペレットと同一長さで平行に整列し、ガラス繊維含有率が 60~90 wt % のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとし、該マスターバッチを 5~70 wt % と、ポリプロピレン樹脂 30~95 wt % から成るガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項2】前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有する変性ポリプロピレン樹脂が、カルボン酸変性ポリプロピレン樹脂、酸無水物変性ポリプロピレン樹脂およびエポキシ変性ポリプロピレン樹脂から選ばれる1種または2種以上である請求項1項記載のガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項3】前記変性ポリプロピレン樹脂の幹ポリマーの構成単位が、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンと共重合可能なビニル基含有モノマー 30 wt % 未満とプロピレン 70 wt % 以上の共重合体から選ばれる1種または2種以上である請求項1項、または第2項記載のガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項4】前記カップリング剤がアミノシラン系カップリング剤であり、前記変性ポリプロピレン樹脂が 0.02~1.5 wt % の無水マレイン酸変性ポリプロピレンホモポリマーあるいは 0.02~1.5 wt % の無水マレイン酸変性されたエチレン含有率 5 wt % 以下のエチレン-プロピレン共重合体である請求項1項記載のガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項5】前記ガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチと混合するポリプロピレン樹脂が、ASTM D-1238 (ASTM D-1238、荷重: 2.16 kg、温度: 230°C) の方法で測定したメルトフローレートが 5 g/10 分以上 150 g/10 分以下である請求項1項記載のガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物

【請求項6】前記ガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチと混合するポリプロピレン樹脂が、ポリ

プロピレンホモポリマーまたはプロピレンと共重合可能なビニル基含有モノマー 30 wt % 未満とプロピレン 70 wt % 以上の共重合体から選ばれた1種または2種以上である請求項1項ないし第5項記載のいずれかのガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項7】前記プロピレンと共重合可能なビニル基含有モノマーとプロピレンの共重合体が、エチレン含有率 10~30 wt % のエチレン-プロピレンブロック共重合体、EPDM 含有率 10~30 wt % の EPDM-プロピレン共重合体またはその混合物である請求項第6項記載のガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンとの熔融成形用混合物。

【請求項8】カップリング剤を含有する表面処理剤によって表面処理された強化用連続ガラス繊維束を引抜きながら、前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有し、メルトフローレート (ASTM D-1238、荷重: 2.16 kg、温度: 230°C) が 70 g/10 分以上 300 g/10 分以下である変性ポリプロピレン樹脂を、該ガラス繊維束に含浸後切断して得られる繊維方向の長さ 2~50 mm のペレットであって、該ガラス繊維が実質的にペレットと同一長さで平行に整列し、ガラス繊維含有率が 60~90 wt % のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとし、該マスターバッチを 5~70 wt % と、ポリプロピレン樹脂 30~95 wt % からなるガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンの熔融成形用混合物を熔融成形して得られる、残存平均長さが 0.8~10 mm のガラス繊維を含有する機械的強度に優れたガラス長繊維強化ポリプロピレンの成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的強度に優れたガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂成形品を得るための熔融成形材料用混合物およびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂は、機械的強度、耐熱性、成形性に優れているため、各種工業部品に広く使われている。特に、連続した繊維を引抜きながら樹脂を含浸する、いわゆる引抜き法によって得られる長繊維強化ポリプロピレン樹脂は、ガラス繊維のチョップドストランドと樹脂を押出機あるいは成形機で混練して得られる短繊維強化ポリプロピレン樹脂にくらべて、衝撃強度、クリープ特性、振動疲労特性に優れた長所がある。さらに、引抜き法で製造された長繊維強化ポリプロピレン樹脂は、ガラス繊維が同一方向に配列されているため、きわめて高密度にガラス繊維を充填させることができる特徴がある。

【0003】例えば、押出機で混練して製造された短繊維強化ポリプロピレン樹脂は、ガラス繊維含有量が 50

重量%を越えると製造が困難となるのに対し、引抜き法で製造されたガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂は、ガラス繊維含有量が80重量%のものでも容易に製造が可能である。この長所を生かして、引抜き法で製造されたガラス繊維含有率の高い長繊維強化ポリプロピレン樹脂は、マスターバッチとしてもよく利用される。

【0004】これはガラス繊維含有率の高い長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとして使用すると、これに混合する希釈用ポリプロピレン樹脂の混合比率の自由度が高くなるため、用途目的に適した各種繊維含有率のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂の熔融成形品が得られることになり、経済的にも、製品適用範囲の広さからも有利になるからである。

【0005】しかしながら従来のマスターバッチに使用される引抜き法により製造されたガラス長繊維強化ポリプロピレンは、数千〜数万本のフィラメントからなるガラス繊維を引抜きながらポリプロピレン樹脂を完全に含浸させることが難しいうえ、親水性であるガラス繊維と、非極性であるポリプロピレン樹脂とはぬれ性が悪い欠点がある。これらの欠点を改善する方法として、以下の方法が開示されている。

【0006】例えば、特開平5-17631号公報には熔融樹脂の含浸を容易にするために、ASTM D-1238（荷重：2.16kg、温度：230°C）の方法で測定したメルトフローレート30g/10分以上の低粘度ポリプロピレンを用いる方法、特公平3-25340号公報にはきわめて低分子量の樹脂を含浸させる方法、および特開平3-181528号公報にはぬれ性を改善するため、ガラス繊維を表面処理するとともに、変性ポリプロピレン樹脂を使う方法がある。

【0007】一方、マスターバッチ法により成形品を得るために、以下の方法が開示されている。特開平1-241406号公報には長繊維強化熱可塑性樹脂と長繊維を含まない熱可塑性樹脂のドライブレンドを成形する方法、特開平3-114705号公報にはメルトフローレート20〜60g/10分であるポリプロピレン樹脂を用いて、ベレット形状が、少なくとも一辺が1mm以下で比表面積が20cm²/g以上の小さなものを用いる方法、また特開昭59-20339号公報にはガラス繊維と変性ポリプロピレン繊維の混織を加熱する方法が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来ガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとして使用すると、ガラス繊維含有率が高くなるほど、これをポリプロピレン樹脂で希釈、成形して得られる成形品の強度は希釈しない同一ガラス含有量のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂にくらべ、低下する傾向がある。特にガラス繊維含有率が60重量%を越えるあたりからこの傾向が顕著になる。前述の従来技術には樹脂の含浸

技術、とりわけ繊維の高含有率化や、ぬれ性の改善あるいはマスターバッチから成形品を得る各種の方法について論じられている。

【0009】しかしながら、ガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとして使用する場合のかかる欠点については何も開示されておらず、また克服方法について何も示唆されていない。高いガラス繊維含有率のマスターバッチを使用した成形品の強度が低下する欠点が解決されれば、一品種のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチから、用途目的に応じて多品種のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂成形品が安価に得られるため、工業的価値はきわめて大である。

【0010】本発明は、前記問題点を解決した、高強度の成形品を得ることの出来るガラス長繊維ポリプロピレン樹脂マスターバッチとポリプロピレン樹脂混合物からなる、熔融成形用混合物およびその成形品を提供することを目的とする。

【0011】

【課題解決のための手段】本発明者は、前記問題点を解決するために、高強度の成形品を得るためのガラス繊維含有率の高い長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチとポリプロピレン樹脂からなる熔融成形材料用混合物およびその成形品について鋭意検討した結果、以下のことが問題解決するために重要であることを見出した。

【0012】まず第1に、引抜き法により製造されるマスターバッチ中のガラス繊維がよく分散されていること。第2にマスターバッチ中のガラス繊維とポリプロピレン樹脂の界面が十分に密着していること。第3にマスターバッチ全体の見かけ粘度を低下させ、かつ強度を維持するために、マスターバッチ中のマトリックス樹脂の粘度を特定の範囲に保つ必要があること。以上の知見をもとに、ガラス繊維と樹脂に特定の条件を付して初めてガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチとポリプロピレン樹脂の混合物から得られる熔融成形品は、ガラス繊維の分散が良好でかつ表面外観に優れ、しかも強度の高いものが得られることを見出した。

【0013】ここで、本発明分野におけるこれまでの技術思想をまとめて説明する。機械的強度の高い、ガラス長繊維強化ポリプロピレンを得るためには、前述したガラス繊維を表面処理する方法や、ポリプロピレンの変性により化学結合させてぬれ性や密着性の改良を行ったとしても、マトリックスに用いるポリプロピレンは、分子量が高く高強度のもの、言い換えればメルトフローレートが小さいものの方が好ましいことは容易に判る。

【0014】一方、マトリックス中に補強材であるガラス長繊維を均一に分散させるには、数千〜数万本のフィラメントからなるガラス繊維束にポリプロピレンを含浸させる必要がある。これには流動性の高い、すなわち、メルトフローレートの高いポリプロピレンの方が浸透性が高いので有利である。このようにマトリックス用途の

ポリプロピレンには二律背反性が有るといえる。

【0015】特開平3-114705号公報には、メルトフローレートが60g/10分(20~60g/10分)と従来品に較べて非常に流動性の高いポリプロピレンをマトリックスとして用いることにより、高いガラス繊維含有率を達成し、かつ熱伝導性を高めるために板状に成形されたマスターバッチが提案されている。しかし本技術分野では、かかるマスターバッチ用のマトリックスポリプロピレンを使用する場合、これ以上の流動性を与えることは樹脂強度の観点からマイナスになると考えるのが常識であった。

【0016】本発明者らは、比較例4にて後述するが、メルトフローレートが60g/10分のポリプロピレンをマトリックスとして、引き抜き法によるベレット状の高繊維含有率のマスターバッチを作成し、希釈用のポリプロピレン樹脂と混合したのち熔融成形したところ、このマスターバッチでも見掛けの粘度が極めて高く、樹脂全体にはガラス繊維が容易に分散しないことを確認した。

【0017】しかし、本発明者らは、発明検討の過程で、メルトフローレートが70~300g/10分と、樹脂強度としては非常に弱く、従来よりも破格に流動性が高いポリプロピレンをマトリックスに用い、ガラス長繊維の含有率が高いマスターバッチを作成した。このマスターバッチそのものは低強度であったが、驚くことに、これと希釈用ポリプロピレンを混合して熔融成形品を得たところ、本発明の熔融成形品の方が、メルトフローレートが小さく、強度的には有利なポリプロピレンをマトリックスとするマスターバッチを用いた従来の熔融成形品よりも高強度であることを見出し、本発明の完成に至ったのである。

【0018】即ち、本発明は、カップリング剤を含有する表面処理剤によって表面処理された強化用連続ガラス繊維束を引抜きながら、前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有し、メルトフローレート(ASTM D-1238、荷重:2.16kg、温度:230°C)が70g/10分以上300g/10分以下である変性ポリプロピレン樹脂を、該ガラス繊維束に含浸後切断して得られる繊維方向の長さ2~50mmのベレットであって、該ガラス繊維が実質的にベレットと同一長さで平行に整列し、ガラス繊維含有率が80~90wt%のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂をマスターバッチとし、該マスターバッチを5~70wt%と、ポリプロピレン樹脂30~95wt%からなる機械的強度に優れたガラス長繊維強化ポリプロピレンとポリプロピレンの熔融成形混合物およびその成形品を提供するものである。その他の本発明の構成は、その種々の態様とともに以下の詳細な説明において明らかにされよう。

【0019】

【作用】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発

明に用いる連続したガラス繊維は、E-ガラス、S-ガラス、C-ガラス、AR-ガラス、T-ガラス、D-ガラスおよびR-ガラス等であり、通常は、複数のガラスフィラメントを集めた束を、コイル状に巻きとった、いわゆるガラスロービングの形態をしている。ガラス繊維径は、3~40μmのものが適している。3μm未満では、同一ガラス含有量にする場合、相対的にガラス繊維数が増すため樹脂の含浸が困難となり、40μmを越えると成形品の表面外観が著しく悪化する。最適なガラス繊維径は9~20μmである。

【0020】本発明に用いるガラス繊維は、カップリング剤を含む表面処理剤で表面処理されていなければならない。表面処理されないガラス繊維は親水性のため親油性のポリプロピレン樹脂とぬれ性が悪く、両者の間に大きな表面張力が起きて、表面処理されないガラス繊維間にポリプロピレン樹脂が含浸しにくくなる。この結果、成形品中に、樹脂とぬれていないガラス繊維のかたまりが存在して、外観不良、強度低下の原因となる。

【0021】カップリング剤としては、アミノシラン、エポキシシラン、アミドシラン、アジドシラン、アクリルシランのようなシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤およびこれらの混合物が利用できる。これらのうち、アミノシランとエポキシシランが最適で、特にアミノシランカップリング剤が最適である。

【0022】表面処理剤には、カップリング剤以外の成分が含まれていても良く、収束剤として、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、(メタ)アクリル酸や酸無水物で変性されたポリエチレン、ポリプロピレンのような変性ポリオレフィンまたは無変性ポリオレフィンが適している。潤滑剤として、カチオン系、ノニオン系、アニオン系、シリコン系の化合物がこれに該当する。表面処理剤は、ガラス繊維中に0.05~3重量%存在することが望ましい。0.05重量%未満では、表面処理の効果が十分に発揮されず、3重量%を越えると成形品の着色、熱劣化が起こるので好ましくない。

【0023】本発明に使用する、前記カップリング剤と化学結合することのできる官能基を有する変性ポリプロピレン樹脂は、カルボン酸変性ポリプロピレン樹脂、酸無水物変性ポリプロピレン樹脂およびエポキシ変性ポリプロピレン樹脂が好適である。これらの変性ポリプロピレン樹脂は、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルなどのモノマーをラジカル開始剤共存下でポリプロピレン樹脂と押出機中で熔融混練させることにより得ることができる。

【0024】カップリング剤と結合可能な官能基は、変性モノマーに換算して、0.01~5重量%が変性ポリプロピレン樹脂中に存在することが好ましい。0.01重量%未満ではガラス表面に十分な量のポリマーがグ

ラフトしないため、成形品が低強度となる。また5重量%を越えると、成形品の着色、耐熱性の低下、強度低下が起こるので好ましくない。最も適した変性ポリプロピレン樹脂は、0.02~1.5重量%の無水マレイン酸をグラフトした無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂である。

【0025】ガラス繊維の含浸に用いる前記変性ポリプロピレン樹脂は、変性ポリプロピレン樹脂単体で使うこともできるが、変性ポリプロピレン樹脂とポリプロピレン樹脂を混合して使うこともできる。後者の場合も変性ポリプロピレン樹脂と表現され本発明の範囲に含み、またポリプロピレン樹脂の割合は特に限定されない。しかしいずれの場合も全体のメルトフローレートは70~300g/10分に入っていなければならない。

【0026】変性ポリプロピレン樹脂とは、前述の如く、変性用モノマーがグラフトしたポリプロピレン樹脂であるが、ここでいうポリプロピレン樹脂とは、変性ポリプロピレン樹脂の幹ポリマーの構成単位である、プロピレンを高分子鎖中に70重量%以上含むものをいい、例えばプロピレンホモポリマーおよびプロピレンと共重合可能なビニル基含有モノマー30重量%未満とプロピレン70重量%以上の共重合体がある。共重合体の例としては、プロピレン-エチレンのランダムおよびブロック共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-E P D M共重合体があげられる。変性ポリプロピレン樹脂は単一でも、2種以上を混合して用いても良い。最も好ましい変性ポリプロピレン樹脂は、0.02~1.5重量%の無水マレイン酸変性プロピレンホモポリマーと0.02~1.5重量%の無水マレイン酸変性されたエチレン含有率5重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体である。

【0027】本発明は、ガラス繊維にカップリング剤を含む表面処理剤で表面処理しているうえ、含浸用樹脂として変性ポリプロピレン樹脂を用いることにより、ガラス繊維表面にポリプロピレン樹脂がグラフトし、ガラス繊維とポリプロピレンマトリックス樹脂の界面強度が増大し、成形品の強度は著しく高くなる。

【0028】本発明で用いるマスターバッチのマトリックス樹脂となる変性ポリプロピレン樹脂は、ASTM D-1238 (荷重2.16kg、温度230°C) (以下に出てくるメルトフローレートはすべてこの方法で測定)の方法で測定したメルトフローレートで70g/10分以上300g/10分以下でなければならない。70g/10分未満であると、マスターバッチとポリプロピレン樹脂の混合物を溶融成形する際に、ガラス繊維が均一に分散せず、得られた成形品にガラス繊維の存在密度の大きい部分と小さい部分の濃淡ができるうえ、成形品の強度が低くなる。また300g/10分を越えると、成形品中のガラス繊維の分散は良好であるが、マトリックス樹脂が低分子量であるため成形品の強度は低下する。変

性ポリプロピレン樹脂の最適なメルトフローレートは80~150g/10分である。

【0029】本発明のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂のマスターバッチ用ベレットは、前記した強化用連続ガラス繊維を引抜きながら、前記変性ポリプロピレン樹脂をガラス繊維に含浸した後、繊維を引抜く方向と直角方向に切断することにより得られる。樹脂を含浸する方法はいかなる方法を用いても良い。例えば、変性ポリプロピレン樹脂のエマルジョンをガラス繊維に含浸し被覆付着後、乾燥させる方法、変性ポリプロピレン樹脂の粉末懸濁液をガラス繊維に付着させ、乾燥後加熱溶融含浸させる方法、ガラス繊維を帯電させて、変性ポリプロピレン樹脂粉末を付着させた後、加熱溶融含浸させる方法、溶媒に溶かした変性ポリプロピレン樹脂をガラス繊維に含浸後、溶媒を除去する方法、変性ポリプロピレンの連続繊維とガラスの連続繊維の混合繊維を加熱し、溶融した変性ポリプロピレンを含浸させる方法または加熱溶融した変性ポリプロピレン樹脂を、バー、ロール、ダイス上でガラス繊維を開繊させながら含浸させる方法等のいずれでもよい。これらの方法のうち、装置およびプロセスの簡便さから、加熱溶融した変性ポリプロピレン樹脂を、バー、ロール、ダイス上でガラス繊維を開繊させながら含浸する方法が最も好ましい。

【0030】こうして得られた切断後のマスターバッチ用ベレット中には、ガラス繊維がベレットと同一長さで平行に整列した状態で存在する。該ベレットには、ガラス繊維が60~90重量%含有され、またベレット長さは、繊維方向に2~50mmである。ガラス繊維含有率が60重量%未満では、前述のマスターバッチとしての利点を生かせないため、経済的に不利となるうえ、希釈後の成形品の製品適用範囲が狭くなることから、工業的価値が減ずる。90重量%を越えると、樹脂の含浸が十分に行えず、製造が極めて困難となる。好ましいガラス繊維含有率は70~85重量%である。ベレット長さは2mm未満であると成形品中のガラス繊維長が短くなり、強度、特に衝撃強度が低下する。50mmを越えると長繊維強化の特長である高強度、高衝撃、耐クリープ性、耐振動疲労性がさらに改善されることはなく、かえって射出成形、押出し成形時のホッパー内でのつまりや、ポリプロピレン樹脂との混合品で偏析が起こるので好ましくない。好ましいベレット長さは3~25mmである。ベレット形状は、長さが2~50mmであればどのような形状でも良く、例えば切断面が円形、た円形、四角形でもよい。また、切断面の長手方向の長さはアスペクト比(ベレット長さとの切断面長さの比)が1~10より好ましくは2~5になるのが好ましい。

【0031】本発明で用いる、ガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂のマスターバッチベレットと混合する希釈用ポリプロピレン樹脂は、構成単位としてプロピレンを70重量%以上含むものをいい、例示すると、プロピレ

ンホモポリマー、プロピレンと共重合可能なビニル基含有モノマー30重量%未満とプロピレン70重量%以上からなる共重合体およびこれらの混合物がある。共重合体の例としては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-E P D M共重合体があげられる。これらマスターバッチ希釈用ポリプロピレン樹脂のメルトフローレートには特に限定はない。しかし、1g/10分未満であると、流動性が低下して、成形性が悪化する欠点があり、また200g/10分を越え

ると、希釈後の成形品の強度、特に衝撃強度が低下する。好ましい範囲は、5g/10分~150g/10分である。
【0032】これら希釈用ポリプロピレン樹脂は、成形品の用途目的に応じて使い分けすることができる。薄肉成形品には、メルトフローレートが30g/10分~100g/10分の流動性の良いものが適している。耐衝撃性が要求される場合には、メルトフローレートが3~20g/10分で、エチレン成分が10~30重量%のエチレン-プロピレンブロック共重合体またはメルトフロー

レートが3~20g/10分で、E P D M含有率が10~30重量%のプロピレン-E P D M共重合体を使うのが好適である。
【0033】特に耐衝撃性が要求される場合は、エチレン-プロピレン共重合体やプロピレン-E P D M共重合体は熔融粘度が高く、ガラス繊維への含浸が困難なため、これらの樹脂のガラス長繊維強化熔融成形品の製造が難しい。従って本発明の特定の低粘度範囲の変性ポリプロピレン樹脂を有するマスターバッチとこれら高衝撃共重合体用のポリプロピレン樹脂との混合物を用いた溶

融成形はこれらの樹脂のガラス長繊維強化成形品を製造するための有効な手段である。
【0034】本発明のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチと希釈用のポリプロピレン樹脂の混合比率は、マスターバッチ/ポリプロピレン樹脂=5/95~70/30(重量比)である。マスターバッチの混合比率が5重量%未満であると、希釈後の成形品中のガラス繊維含有率が低過ぎるため長繊維強化成形品の、高強度、高衝撃性の特長を十分に発揮できない。また、70重量%を越え

ると、希釈用ポリプロピレン樹脂の使用量が30重量%未満となるため経済的に不利なうえ、成形品の製品適用範囲が狭くなる不利があり、工業的価値が減ずる。最適なマスターバッチ/ポリプロピレン樹脂の混合比率は、20/80~50/50(重量比)である。
【0035】希釈用ポリプロピレン樹脂の形状は、特に限定はないが、粉末状、ペレット状が好ましい。さらに好ましくは、マスターバッチペレットの大きさ、形状に近いものが好ましい。両ペレットのサイズが極端に異なると、熔融成形時に、ホッパー内で分離する欠点があ

る。好ましいポリプロピレン樹脂の形状は、2~5mmの粒状または直径が1~5mmで長さ1~10mmの円筒状である。

【0036】本発明の熔融成形用混合物には、さらにフェノール系、リン系などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色のための染料・顔料、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸のアミド、ワックス類等の滑剤などを添加することができる。

【0037】本発明の混合物の熔融成形は、通常の射出成形機、インジェクションプレス成形機、単軸押出機、2軸押出機、加熱プレス成形機を使うことができる。成形品は、通常の射出成形品、異型押出しによる棒状、板状の異型押出成形品、あるいはシートなどである。

【0038】上記マスターバッチとポリプロピレン樹脂の混合物を熔融成形して得られた成形品中の残存繊維長は、平均長(メディアン長さ)が0.8~10mmでなければならない。0.8mm未満では長繊維強化成形品の特徴である高強度、高弾性率、優れたクリープ特性および振動疲労特性を十分に発揮することができない。また10mmを越え

ると前記長繊維強化成形品の特長がさらに改善されることもなく、かえって表面外観が悪くなり好ましくない。
【0039】残存平均ガラス繊維長0.8~10mmを維持するためには、本発明の熔融成形用混合物は比較的緩い熔融成形条件、すなわち混練力を弱くし、熔融樹脂に加わる剪断力を小さくする必要がある。例えば深溝のスクリーを使用し、スクリーの背圧を0~3kg/cm²とできるだけ小さくするか、スクリー回転数を小さくするなどの工夫が必要である。本発明の熔融成形用混合物は、このように混練力が弱くても、ガラス繊維は十分に分散する。

【0040】本発明により高強度の熔融成形品が得られるのは以下の通りである。マスターバッチ中のガラス繊維の含有率を高くし、ガラス繊維の表面処理を行うことと、マスターバッチ用ポリプロピレン樹脂の変性により両者の密着性を高めていることが一因である。その上、ガラス繊維を被覆するようにその表面で強く結合した高い流動性を有する変性ポリプロピレンは、希釈用ポリプロピレンと馴染み易く、しかも熔融成形時に見掛け粘度が下がるので、希釈用ポリプロピレン樹脂に分散し易くなるためと思われる。したがって、マスターバッチ用のポリプロピレンはメルトフローレートが高くても、希釈用のポリプロピレンのメルトフローレートを低くすれば、さらに高強度の成形品が得られることになると考えられる。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例を挙げて具体的に説明する。

(実施例1~5)メルトフローレート8g/10分のポ

リブプロビレンホモポリマー：100重量部、無水マレイン酸：2重量部および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3：0.3重量部の混合物を、ベント付2軸押出機を用いて180℃で熔融混練、押出しすることにより、メルトフローレート120g/10分、グラフトした無水マレイン酸含有率1.2重量%の無水マレイン酸変性ポリブプロビレン樹脂を得た。

【0042】得られた上記変性ポリブプロビレン樹脂20重量%と、メルトフローレートがそれぞれ60g/10分(実施例1)、80g/10分(実施例2)、120g/10分(実施例3)、200g/10分(実施例4)、300g/10分(実施例5)のポリブプロビレンホモポリマー80重量%の混合物を、2軸押出機にて220℃で熔融混練し、金属製のロール5本が内部に設置され、かつ280℃の温度に保持された含浸浴槽に熔融樹脂を流し込んだ。表面処理剤としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.2重量%で表面処理された、直径が16μmのガラスフィラメント約2,320本が収束されたガラスロービング5本(ガラスフィラメント総数約11600本)を、含浸浴の熔融樹脂中の5本ロール上に交互に通し、ロービングに約2kgの張力をかけることにより、ロール上でガラスフィラメントを開繊させながら、1m/分の速度(滞留時間30秒)でロービングを引抜き、ガラス繊維に樹脂を含浸させた。樹脂が含浸したガラス繊維は、直径2.5mmのダイを通した後、冷却し、カッターで10mmの長さに切断した。得られたペレットをマッフル炉にて450℃、8時間で灰化し、ガラス含有率を測定したところ、ガラス含有率は75重量%であった。また、ペレットの灰化後は、ペレットと同一長さのガラス繊維が平行に配列されていた。含浸浴中の変性ポリブプロビレン熔融樹脂の一部を取り出し、メルトフローレートを測定したところ、それぞれ82g/10分、95g/10分、125g/10分、190g/10分、280g/10分であった。

【0043】得られた、ガラス繊維75重量%含有マスターバッチペレット53.3重量%と、メルトフローレート45g/10分のポリブプロビレン樹脂(ホモポリマー)ペレット(直径3mmの粒状)46.7重量%を混合し、混合物を型締力50tの射出成形機にて、射出成形温度240℃、金型温度60℃の条件で射出成形した。得られた成形品の引張り強度(ASTM D-638)とアイゾット衝撃強度(ASTM D-256、ノッチ付)を測定した。結果を表1に示す。

【0044】(比較例1～6)含浸用樹脂として、無水マレイン酸変性ポリブプロビレン樹脂と混合して混練するポリブプロビレン樹脂のメルトフローレートがそれぞれ3.5g/10分(比較例1)、12g/10分(比較例2)、30g/10分(比較例3)、45g/10分(比較例4)、400g/10分(比較例5)のものを

使用する以外は、実施例1と同様の操作を行なった。表面処理しないガラス繊維を用いる以外は、実施例3と同様の操作を行なった(比較例6)。結果を表1に示す。

【0045】比較例1～5はいずれもマスターバッチのマトリックス樹脂である変性ポリブプロビレン樹脂のメルトフローレートが70～300g/10分から外れているため、ガラス繊維が均一に分散せず、引張り強度(kg/cm²)、アイゾット(I_z...)衝撃強度(kg・cm/cm)のいずれも実施例1～5に比べて大巾に低下している。

【0046】また比較例6はガラス繊維が表面処理されていないため、ポリブプロビレン樹脂とのぬれ性が悪い。このためガラス繊維間にポリブプロビレン樹脂が含浸しにくく、引張り強度、アイゾット衝撃強度も低下している。

【0047】(実施例6～10、比較例7)ガラス長繊維強化ポリブプロビレン樹脂マスターバッチを製造する際の、含浸用熔融樹脂組成を、無水マレイン酸変性ポリブプロビレン樹脂/ポリブプロビレン樹脂=0/100(比較例7)、2/98(実施例6)、5/95(実施例7)、10/90(実施例8)、50/50(実施例9)、0/100(実施例10)(いずれも重量比)とする以外は実施例3と同様の実験を行なった。結果を表2に示す。マスターバッチのマトリックス樹脂のメルトフローレートはそれぞれ、122g/10分(比較例7)、122g/10分(実施例6)、123g/10分(実施例7)、123g/10分(実施例8)、124g/10分(実施例9)、125g/10分(実施例10)であった。

【0048】比較例7は無水マレイン酸を含有しないポリブプロビレンを使用しているため、ガラス繊維表面のカップリング剤と化学結合することができず、引張り強度および衝撃強度とも低くなっている。

【0049】(比較例8～9、実施例11～14)比較例8は、実施例3で用いたガラスロービングを、長さ3mmに切断したチョップドストランド40重量%、実施例3で用いた変性ポリブプロビレン樹脂12重量%および実施例3で用いたメルトフローレート120g/10分のポリブプロビレン樹脂48重量%を混合し、これを2軸押出機を用いて、270℃の温度で混練、押出し、長さ10mm、径3mmの円筒状ペレットを得た。該ペレットを、実施例3と同様に、射出成形、物性測定した。また、射出成形品を、マッフル炉で灰化後、ガラス繊維の平均長を求めた。またガラス長繊維強化ポリブプロビレン樹脂のペレット長さを、それぞれ1mm(比較例9)、2mm(実施例11)、5mm(実施例12)、30mm(実施例13)、50mm(実施例14)に切断する以外は、実施例3と同様の操作を行なった。また、射出成形品中のガラス繊維の平均長を測定した。結果を表3に示す。比較例8はガラス繊維が混練中に破断し繊維長が短くなるため強度が小さくなる。また、比較例9はベ

レット長さが1mmと本発明の2mmよりも短いため、引張り強度と特に衝撃強度が低下している。

【0050】(実施例15~17、比較例10~12) 実施例3で用いたガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂と、EPDM30重量%含有プロピレン-EPDM共重合体(メルトフローレート10g/10分)の混合比率を変えて、実施例3と同様に射出成形、物性評価を行なった。結果を表4に示す。

*

表 1

	マスターバッチのマトリックス樹脂のメルトフローレート (g/10分)	希釈後の40重量%ガラス繊維強化成形品	
		引張り強度 (kg/cm ²)	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)
実施例1	82	1140	37
実施例2	95	1190	39
実施例3	125	1250	33
実施例4	190	1230	26
実施例5	280	1080	23
比較例1	27	610	20
比較例2	34	700	21
比較例3	50	860	22
比較例4	60	960	24
比較例5	350	790	21
比較例6	125	450	18

【0053】

※ ※【表2】

表 2

	マスターバッチのマトリックス樹脂の無水マレイン酸含有率 (重量%)	希釈後の40重量%ガラス繊維強化成形品		マスターバッチのマトリックス樹脂のメルトフローレート (g/10分)
		引張り強度 (kg/cm ²)	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	
実施例6	0.024	1230	27	122
実施例7	0.06	1240	27	123
実施例8	0.12	1250	27	123
実施例9	0.60	1250	27	124
実施例10	1.2	1240	27	125
比較例7	0	580	20	122

【0054】

【表3】

*【0051】比較例10はガラス繊維含有率が小さく、長繊維強化の効果が発揮されないため引張り強度が低くなっている。また比較例11、12は逆にマスターバッチの混合割合が大き過ぎて、引張り強度と衝撃強度が低下している。

【0052】

【表1】

表 3

	射出成形品中の ガラス繊維平均長 (mm)	40重量%ガラス繊維強化成形品		マスターバッチの マトリックス樹脂の メルトフローレート (g/10分)
		引張り強度 (kg/cm ²)	100%衝撃強度 (kg·cm/cm)	
実施例11	0.98	1220	20	125
実施例12	1.2	1240	25	125
実施例13	5.0	1250	27	125
実施例14	8.2	1250	28	125
比較例8	0.25	720	9	127
比較例9	0.52	960	12	125

【0055】

* * 【表4】

表 4

	混合割合 (重量比)		成形品中の ガラス繊維 含有率 (重量%)	希釈後の成形品		射出成形品中の ガラス繊維 平均長 (mm)
	マスター バッチ	プロピレン- EPDM共重合体		引張り 強度 (kg/cm ²)	100% 衝撃強度 (kg·cm/cm)	
実施例15	10	90	7.5	580	60	4.8
実施例16	50	50	37.5	1120	55	4.3
実施例17	70	30	49	1180	48	4.0
比較例10	3	97	2.3	220	62	4.8
比較例11	80	20	60	1150	24	3.5
比較例12	100	0	75.0	750	22	3.0

【0056】

【発明の効果】従来、高ガラス繊維含有率のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂とポリプロピレン樹脂の混合物を熔融成形して得られる成形品は、ガラス繊維が均一に分散せず、強度も十分でなかった。本発明のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチとポリプロピレン樹脂の混合物は、ガラス繊維をカップリング剤処理し、マスターバッチ中のマトリックス樹脂にきわめて低粘度の変性ポリプロピレン樹脂を用いたことにより、※

※マスターバッチが高ガラス繊維含有率であるにもかかわらずガラス繊維が均一に良く分散し、表面外観の優れた高強度の成形品を与えることができる。このため、本発明の高ガラス繊維含有率のガラス長繊維強化ポリプロピレン樹脂マスターバッチを一品種用意するだけで、希釈用のポリプロピレン樹脂の品種を変えたり、混合比率を変えることにより、用途目的に応じた種々のガラス長繊維強化成形品を容易にかつ安価につくることができるようになった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁴

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

B 2 9 K 309:08

C 0 8 L 23:10